

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-008209

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int.Cl.

A23L 1/222  
B01D 11/04  
C09B 61/00  
C09B 67/54  
C11B 9/02

(21)Application number : 05-187046

(71)Applicant : LION CORP

(22)Date of filing : 29.06.1993

(72)Inventor : ODERA NORIO  
KANAMORI TAKESHI

## (54) PRODUCTION OF SPICE EXTRACT

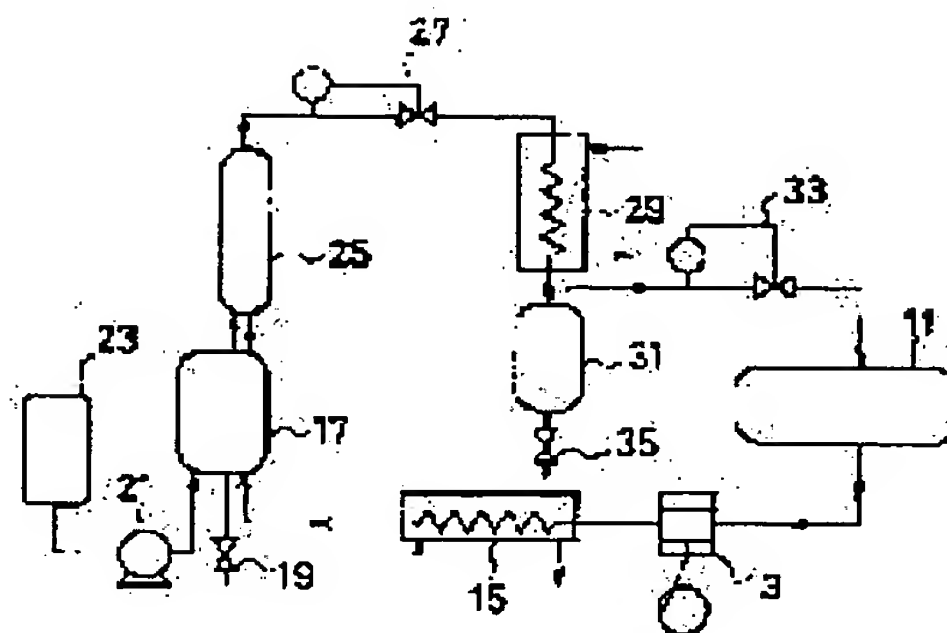
## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To rapidly extract a spice ingredient without foaming and without being accompanied by an impurity by mixing the extract of oleoresin with an animal or vegetable fat having a specific melting point to control the viscosity of the mixture, extracting the mixture with a supercritical fluid, and again feeding the animal or vegetable fat according to the decrease in the fat to control the viscosity.

**CONSTITUTION:** A method for producing a spice extract comprises mixing a spice oleoresin extract obtained by a solvent extraction method, etc., with an animal or vegetable fat having a lower melting point than the temperature of the extraction treatment to control the viscosity of the mixture to a viscosity of 200-4cp, immediately charging the controlled mixture into an extraction tank 17, closing the extraction tank 17,

heating the charged mixture at a prescribed temperature, extracting the heated mixture with carbon dioxide converted into a supercritical state through a

compressor 13 and a heat exchange 15, passing the extract through a fractionating tower 25, the first pressure display controller 27 and the second heat exchange 29 to raise the temperature and/or lower the pressure, separating the spice extract from the carbon dioxide in a separation tank 31, and again feeding the animal or vegetable fat as an entrainer to the mixture with a pump 21 according to the decrease in the animal or vegetable fat in the mixture due to the extraction in the extraction tank 17 to maintain the viscosity of the mixture.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-8209

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
A 2 3 L 1/222				
B 0 1 D 11/04	C	6953-4D		
C 0 9 B 61/00	Z	7306-4H		
67/54	Z	7306-4H		
C 1 1 B 9/02		2115-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全5頁)

(21)出願番号	特願平5-187046	(71)出願人	000006769 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
(22)出願日	平成5年(1993)6月29日	(72)発明者	大寺 規夫 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(72)発明者	金森 武 東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 白村 文男

(54)【発明の名称】 香辛料抽出物の製造方法

(57)【要約】

【構成】 香辛料オレオレジンから各種目的物質を超臨界流体抽出により抽出するに際し、オレオレジンと、融点が抽出処理温度以下の動植物油脂とを混合して該混合物の粘度を200～4c pの範囲に調整し、温度勾配がつけられる環流式の精留塔が抽出槽に仕込み、二酸化炭素により超臨界流体抽出を行ない、抽出による混合物中の動植物油脂の減少に応じて、エントレーナーとして動植物油脂を混合物中に供給し、混合物の粘度を200～4c pに維持する。

【効果】 抽出処理時の発泡を防止し、抽出処理を速やかにしかも不純物の同伴を防止して高度に抽出分離することができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 香辛料オレオレジンから各種目的物質を超臨界流体抽出により抽出するに際し、オレオレジンと、融点が抽出処理温度以下の動植物油脂とを混合して該混合物の粘度を200～4c pの範囲に調整して超臨界流体抽出を行ない、抽出による混合物中の動植物油脂の減少に応じて、エントレーナーとして動植物油脂を混合物中に供給し、混合物の粘度を200～4c pに維持することを特徴とする香辛料抽出物の製造方法。

【請求項2】 温度勾配がつけられる環流式の精留塔を抽出槽に設け、該抽出槽内で抽出を行なう請求項1に記載の香辛料抽出物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、香辛料から各種香氣成分、辛味成分、色素成分等の抽出物を効率的に回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 二酸化炭素は、臨界点（温度31.3℃、圧力：72.9気圧）以上を超えると超臨界状態となり、すぐれた溶解性を示す。また、このような超臨界流体は、圧力あるいは温度を変化させることにより溶解力を調整することができるので、抽出槽で高压下に抽出して超臨界流体に抽出分を溶解せしめたのち、分離槽で降圧して抽出物を容易に回収でき、また、抽出槽に供給する超臨界流体の圧力を調整して目的とする抽出物を選択して抽出することができる。香辛料オレオレジンから各種目的物質を抽出する方法は、これまでもいくつか報告されている。例えば、特開昭61-268762号公報ではパプリカオレオレジンを高圧二酸化炭素で脱臭後、超臨界二酸化炭素で黄色色素および油脂と赤色色素に分離している。また、特開昭63-112659号公報ではパプリカオレオレジンを超臨界二酸化炭素で抽出後に抽出液を多段抽出塔で精留し、悪臭成分、残存溶剤、油脂成分を除くとともに、色素を濃縮している。しかし、一般的にオレオレジンから抽出物を得ようとする場合、オレオレジン中に含まれるワックス成分や色素成分等の高分子成分のため粘度が高くなり、超臨界状態で抽出する際に抽出槽内で発泡が起こる。この結果、実際に超臨界二酸化炭素に溶解している物質とともに抽出されてないものまで発泡状態で同伴していることが、内部が観察できる窓を取り付けた抽出槽で観察できる。このような状態では抽出条件をコントロールしても正確な分離ができない。

【0003】 これに対し、特公平4-80665号公報の実施例1では、キャロットオレオレジンと精製やし油を抽出槽に仕込み、色素を油脂成分に移行させた後に超臨界二酸化炭素で揮発分、油脂分、油剤等を抽出し分離槽で分離している。この方法では色素成分を油脂成分に

2

移行させるのに時間を要し、この間に色素と同時に粘度の高い各種レジン、ワックス成分等も油脂成分に移行するため、色素成分だけを効率良く抽出することは困難である。また、色素を抽出できる圧力、温度条件では色素成分よりも油脂成分が早く抽出されるため、目的とする色素が充分抽出される前に抽出槽内の粘度が再び上昇し、先に述べた発泡現象により他の成分も分離槽へ移行してしまい、純度の高い色素成分を抽出することは不可能である。

10 【0004】 特開平2-38464号公報では、パプリカオレオレジンの超臨界二酸化炭素による臭気成分除去において、極性有機溶媒をエントレーナーとして用いる方法が報告されている。この方法では、抽出槽内でオレオレジンと極性有機溶媒を混合しないため、先に述べた発泡現象を防止することはできず、もし、抽出槽内で有機溶媒と混合したとしても、有機溶媒は香辛料オレオレジン中の目的物質に比べ、沸点が低く、分子量が小さいことから、目的物質より先に抽出され、再びオレオレジンの粘度が上昇してしまう。また、パプリカオレオレジンから抽出された色素を食品に使用する際に、同伴する有機溶媒を完全に除去する必要があり、このためにコスト、時間がかかるばかりでなく、有機溶媒除去の際にかかる熱のために、色素の品質が損なわれる欠点がある。

20 【0005】 特開平4-372693号公報では、果実類、野菜類等の細断物、磨砕物と中鎖脂肪酸トリグリセライド、さらに必要に応じて水および／またはアルコール類を抽出槽に仕込んで、フレーバーの抽出効率を上昇する方法が報告されている。この方法では被抽出物の水分が多いため、ヘキサンと同様の極性を持つ超臨界二酸化炭素ではフレーバー成分の抽出が難しい。これらのように、これまで報告されているいずれの方法も香辛料オレオレジンから、各種目的成分を効率良く、且つ安全に分離抽出することが難しいのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、香辛料オレオレジンから、各種目的成分を効率良く安全に抽出、回収することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題解決のための施策をあらゆる角度から検討した結果、抽出初期から終了まで抽出槽内のオレオレジンの粘度を低く抑えることが最も効果的であることを見出し、その方法として食品としての安全性、抽出物のその後の用途展開の観点から、融点が臨界温度以下の動植物油脂を用いることが最も好適であることを発見し、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明の香辛料抽出物の製造方法は、香辛料オレオレジンから各種目的物質を超臨界流体抽出により抽出するに際し、オレオレジンと、融点が抽出処理温度以下の動植物油脂とを混合して該混合物の粘度を200～4c pの範囲に調整後、直ちに超臨界流体抽出を



行なうことを特徴とする。

【0008】

【発明の実施態様】本発明で抽出原料とされる香辛料オレオレジン、香辛料をヘキサン、アセトン、塩化メチレン等の有機溶剤などで抽出後、溶媒を除去して得られる粘稠な液体である。香辛料は、一般的に香辛料植物として使用されているものであり、辛味もしくは特有の香氣、色素を有するスパイス類、ハーブ類を含有してなり、例えば、セージ、タイム、マジョラム、オレガノ、バジル、ペパーミント、シソ、バラム、セーボリー、ローズマリーなどのシソ科植物、レッドペパー、パプリカなどのナス科植物、ゴマ（ゴマ科）、ペパー、コショウ（コショウ科）、ヘイリーフ、サッサfras、シンナモン、カッシャなどのクスノキ科植物、スターアニス（モクレン科）、ワサビ、西洋ワサビ、ミズガラシ、マスタードなどのアブラナ科植物、トンカ豆、フェネグリーフ（マメ科）、サンショウ、レモンなどのミカン科植物、オールスパイス、クローブなどのフトモモ科植物、セリ、アンゲリカ、チャービル、パセリ、セロリ、アニス、フェネル、ボウフウ、コリアンダー、クミン、デイル、キャラウェイなどのセリ科植物、ガーリック、ラッキョー、オニオンなどのユリ科植物、サフラン（アヤメ科）、カランガ、カルダモン、ジンジャー、ガシュツ、ターメリックなどのショウガ科植物、バニラ（ラン科）、アーモンド（バラ科）、ジュニパー（ヒノキ科）、ウィンターグリーン（ツツジ科）、セザム（ゴマ科）およびこれらの任意の混合物を例示することができる。香辛料オレオレジンと混合される動植物油脂としては、その融点が超臨界流体抽出の抽出処理温度以下、好ましくは抽出用流体の臨界温度（二酸化炭素の場合は31.1℃）以下のものが用いられる。

【0009】このような動植物油脂としては、なたね、とうもろこし、大豆、綿実、大豆胚芽、ごま、ひまわり、落花生、エゴマ、クルミ、しそ、紅花、小麦胚芽、パームオレイン、やし油などの植物油脂や、スパイス類、ハーブ類中の精油中に含まれるテルペン類、リモネン類、アルデヒド類その他炭化水素類、中鎖飽和脂肪酸トリグリセライド（例えば、カプロン酸トリグリセライド、カプリル酸トリグリセライド、カプリン酸トリグリセライドおよびこれらの任意の混合物の如きC<sub>6</sub>～C<sub>12</sub>を有する中鎖飽和脂肪酸のトリグリセライドを挙げることができる）、魚油等の動物油脂などが用いられる。これら動植物油脂を香辛料オレオレジンに、最終粘度が200～4cp、好ましくは180～10cpになるように任意に加え、抽出槽に仕込み超臨界抽出を直ちに行なう。この際、抽出を継続するにつれて、前述の動植物油脂が超臨界二酸化炭素に溶解し抽出槽から出て分離槽に移行するため、抽出槽内の動植物油脂含量が減少する。この結果、抽出槽内の香辛料オレオレジンと動植物油脂との混合物の粘度が上昇するため、超臨界抽出で抽出さ

れた動植物油脂とほぼ等量をエントレーナーポンプから抽出槽内に供給しながら混合物粘度を200～4cpに保持して抽出を行なう。

【0010】抽出処理される混合物粘度が200cpを超えると発泡を生じ、一方、4cp未満にするためには、動植物油脂中の香辛料オレオレジンの濃度を0.01%以下の低濃度にしなくてはならず、商業レベルの抽出にはならない。また、通常、動植物油脂は120kg/cm<sup>2</sup>、40℃以上の抽出条件で抽出されるため、香氣成分等を抽出する場合のように120kg/cm<sup>2</sup>以下の低圧抽出のときには、エントレーナーとしての動植物油脂を供給せず、そのまま抽出し、低圧抽出品の抽出を終了し、より高圧で抽出を行なう段階でエントレーナーとしての動植物油脂を供給する方法が効率的である。

【0011】このようにして得られた抽出品をさらに精留することにより、極性が同様に融点異なる類似物質を選択的に分離することができる。この精留工程に使用される精留手段としては、環流構造を有し、塔底部から塔頂部に向かって温度が高くなるような温度勾配がつけられる精留塔が使用され、抽出され抽出槽外部に取り出された成分の一部が精留塔により抽出槽に環流される。また、超臨界流体としては、二酸化炭素の他に、エタン、エチレン、プロパン、トルエン、亜酸化窒素などを用いることができる。

【0012】以下、図1に沿って本発明をさらに詳細に説明する。図1に示した抽出装置は、主として液体二酸化炭素または二酸化炭素ガス貯蔵槽11、抽出槽17、圧縮機13、第1熱交換器15、エントレーナータンク23、エントレーナーポンプ21、精留塔25、第1圧力指示調整機27、第2熱交換器29、分離槽31、第2圧力指示調整機33、抽出槽抜き出し弁19、分離槽抜き出し弁35より構成されている。

【0013】まず、溶剤抽出法などにより得られた香辛料オレオレジンと、臨界温度で液状を示す動植物油脂とを混合物の粘度が200cp以下となるように混合し、直ちに抽出槽17に充填して抽出槽17を密閉し、所定温度に加温して抽出処理を行なう。抽出処理は、二酸化炭素を圧縮機13で昇圧し、熱交換器15を通る間に超臨界状態の二酸化炭素となし、抽出槽17に送り込むことにより行なえる。抽出槽17内では、超臨界状態の二酸化炭素と香辛料オレオレジン・動植物油脂混合物が接触し、120kg/cm<sup>2</sup>以下の圧力の低圧抽出では主に臭気成分、残存有機溶媒、油脂成分、色素成分の一部がこの二酸化炭素によって抽出され槽外に出る。これら成分は、精留塔25を通過して、第1圧力指示調整機27、第2熱交換器29を通過する間の温度上昇および/または圧力減少により、分離槽31でこの二酸化炭素相から抽出物と二酸化炭素に分離される。分離後の二酸化炭素は分離槽31外に出て第2圧力指示調整機33を経て液体二酸化炭素または二酸化炭素ガス貯蔵槽11に

5

貯えられ、再度圧縮機13を経て圧縮され抽出槽17へと循環供給される。

【0014】この後、抽出槽17に供給する超臨界二酸化炭素の圧力を上げ、油脂成分および色素成分を抽出し抽出槽17外に出す。また、必要に応じて抽出圧力を段階的に昇圧し、それぞれ異なる抽出物を得る。これら各圧力で抽出される目的物質は、塔頂部に行くに従って温度が高くなる温度勾配をつけた精留塔25を通過する間に、その細かい溶解度の違いにより溶解された物質は精留塔25外に出て、前記と同様にして分離槽31で二酸化炭素から分離され、分離槽抜き出し弁35から回収される。

【0015】エントレーナーポンプ21よりエントレーナーとしての動植物油脂を、精留塔25より抽出物として抽出槽17外へ出ていく量に相当する分だけ常時供給し、抽出槽17内の混合物の粘度を200~4cpに保つことにより抽出槽17内での発泡減少も起こらず目的物質を効率よく抽出することができる。図1においてはエントレーナーを抽出槽17へ直接送入しているが、第1熱交換機15を出た後の超臨界状態の二酸化炭素に混入させてもよい。色素成分等は精留塔25で温度上昇により溶解度が落ちるため、抽出槽17に環流し濃縮される。抽出終了後に、抽出槽17へのエントレーナーの供給を停止し、抽出槽17内のエントレーナー(動植物油脂)を抽出して抽出槽17外に排出除去し、抽残物として色素成分等を抽出槽抜き出し弁19から回収する。

【0016】

【発明の効果】本発明によれば、液状の動植物油脂を添加し香辛料オレオレジンの粘度を200~4cpに低下させて直ちに抽出することにより、抽出処理時の発泡を防止して抽出処理を速やかに行ない、しかも不純物の同伴を防止して高度に抽出分離することができる。また、目的とする抽出物質が動植物油脂と同程度もしくはそれ以上に高圧で抽出されるもの、あるいは抽残物である場\*

圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	温度 (℃)	時間 (min)	抽出量 (g)	ピペリン含量 (%)
110	40	180	9.4	1.6
350	40	300	160.7	21.0
抽出原料(オレオレジン+菜種油=230g)				16.2

【0019】実施例2

レッドペパーのオレオレジン(粘度300cp)100gにコーン油100gを加え粘度160cpとし、これを温度勾配精留塔(塔底部40℃、塔頂部50℃)を付けた抽出槽内に仕込み、250kg/cm<sup>2</sup>、40℃の超臨界二酸化炭素を供給し、エントレーナーとしてコーン油を50g/hrの速度で抽出槽内に供給しながら2時間抽出し、黄色色素と辛味成分(抽出物、エントレーナーを含む)と、赤色色素(抽残物、エントレーナーを含む)とに抽出分離した。その後、エントレーナーとしてのコーン油の供給を止め、さらに同一条件で1時間抽出を行

6

\*合は、液状の動植物油脂を香辛料オレオレジンに添加して減粘して抽出し、抽出により減少する動植物油脂を補充して抽出混合物の粘度を200~4cpに維持することにより、抽出処理時の発泡を防止し、抽出処理を速やかにしかも不純物の同伴を防止して高度に抽出分離することができる。さらに、温度勾配が付けられる精留塔を抽出槽に設ければ、いっそう高度な抽出分離が可能となる。

【0017】

10 【実施例】

実施例1

インド産ブラックペパーオレオレジン(粘度856cp)200gに菜種油30g(15%)を加え粘度を180cpとし、これを1リットルの抽出槽に仕込み、フレーバー成分と辛味成分の分離抽出を目的として表1に示した条件で抽出を行なった。すなわち、110kg/cm<sup>2</sup>、40℃の超臨界二酸化炭素を抽出槽に供給し、180分間低圧留出を行ない、分離槽で60kg/cm<sup>2</sup>、60℃と降圧昇温して分離し、抽出物を得た。この際、エントレーナーとしての菜種油は抽出槽に供給しなかったが、発泡現象はほとんど認められなかった。ついで、抽出槽に供給する二酸化炭素を350kg/cm<sup>2</sup>、40℃とし高圧抽出を行なった。この高圧抽出は、抽出される量と同量の菜種油をエントレーナーとして供給しながら行ない、前記と同条件で抽出物を分離した。発泡現象は、ほとんど認められなかった。表1に結果を示したように、110kg/cm<sup>2</sup>の低圧でピペリン含量の低いフレーバー成分が抽出され、350kg/cm<sup>2</sup>の高圧でピペリン含量の高い辛味成分を分離抽出することができた。なお、抽出原料のピペリン含量は16.2%であった。また、濃度勾配精留塔は使用しなかった。

【0018】

【表1】

圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	温度 (℃)	時間 (min)	抽出量 (g)	ピペリン含量 (%)
110	40	180	9.4	1.6
350	40	300	160.7	21.0
抽出原料(オレオレジン+菜種油=230g)				16.2

40 ない、コーン油成分のみを赤色色素から分離した。分離は何れも60kg/cm<sup>2</sup>、60℃で行なった。また、上記の抽出物からエントレーナーを除去した。各抽出物および抽残物について、色素全体の強さとして460nmの吸光度を測定し、下記の計算式(数1)によりカラーバリューC. V. として現した。赤色色素、黄色色素の強さとしてそれぞれ470nm、454nmの吸光度を測定し、その比(470nm/454nm)を求めた。この数値が1より大きいと赤色が強いと言える。

【0020】

50 【数1】C. V. = A B S. (460nm) × 6600

$$/2 \times W \text{ (g)}$$

$$\text{ABS. (460 nm)} = 460 \text{ nm での吸光度}$$

$$W \text{ (g)} = \text{試料重量}$$

\*【0021】

【表2】

	* 重量(g)	C. V.	470nm/454nm
出発原料	200	33,500	0.988
抽出物(エンレーナー含む)	160	13,000	0.903
抽残物(エンレーナー含む)	150	30,800	0.993
抽出物(エンレーナー含まず)	115	5,000	0.910
抽残物(エンレーナー含まず)	35	115,600	1.030

【0022】上記のように、効率的に赤色色素を他の成分から分離抽出することができ、その間発泡現象は、ほとんど認められなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いられる装置の構成例を示す説明図である。

【符号の説明】

- 11 液体二酸化炭素または二酸化炭素ガス貯蔵槽  
13 圧縮機  
15 第1熱交換器

- 17 抽出槽  
19 抽出槽抜き出し弁  
21 エンレーナーポンプ  
23 エンレーナータンク  
25 精留塔  
27 第1圧力指示調整機  
29 第2熱交換器  
31 分離槽  
33 第2圧力指示調整機  
35 分離槽抜き出し弁

【図1】

